

TD n°II : Rappels et compléments

Table des matières

1	Les notions d'ensemble et de probabilité. Principe Ergodique.	15
2	L'entropie	16
3	Mécanique statistique d'un système isolé à l'équilibre	
	Ensemble microcanonique	16
3.1	Le postulat fondamental de la mécanique statistique	16
3.2	Définition des grandeurs macroscopiques	17
3.3	Valeur d'une variable fluctuante	17
3.4	Équilibre d'un système isolé	17
4	Mécanique statistique d'un système à l'équilibre avec un thermostat. Ensemble canonique.	18
4.1	Probabilité canonique	19
4.2	De l'importance de la fonction de partition	19
4.2.1	Lien entre la fonction de partition et les grandeurs thermodynamiques usuelles	19
4.2.2	Potentiel thermodynamique associé à l'ensemble canonique. Énergie libre.	20
4.2.3	Théorème d'équipartition de l'énergie	21
4.3	Équivalence entre ensemble	21
4.4	Interprétation statistique de la chaleur	21
5	Mécanique statistique d'un système à l'équilibre avec un thermostat et un réservoir de particules. Ensemble grand-canonique.	22
5.1	Résultats majeurs	22
5.2	Systèmes de particules sans interactions	22
5.3	Population des états individuels	23

Introduction : Pourquoi la physique statistique ?

Jusqu'au XIX^{ème} siècle la science avait surtout pour objet l'étude des phénomènes directement perceptibles par les sens humains ; la thermodynamique n'échappe pas à cette règle. Ce siècle voit surtout réapparaître une idée presque philosophie : celle de l'atome. Cette idée progresse dans l'esprit des physiciens pour s'imposer tout à fait sous la forme de « théorie atomique » au tout début du XX^e siècle (découverte de l'électron par J. J. Thomson en 1897). Dès lors, la physique macroscopique est inévitablement vouée à passer en arrière plan et laisser la physique microscopique chercher les fondements du monde tel qu'on le connaît. Dans le sens où le niveau macroscopique perçoit seulement certaines conséquences du comportement des constituants microscopiques, les lois associées (par exemple la loi d'Ohm, la loi des gaz parfaits, ...) ne sont que le reflet des lois microscopiques et l'on doit chercher d'où elle viennent : la physique microscopique est plus *fondamentale* que la physique macroscopique.

Le problème étant posé, comment le résoudre ? Considérons 1 mm³ de gaz à la pression atmosphérique. Il contient à peu près $N \sim 3 \times 10^{16}$ molécules. Si tant est que leur dynamique soit décrite par la mécanique classique il faut alors à chaque instant 6 nombres pour en caractériser complètement l'état (3 coordonnées de positions et 3 pour la vitesse). La description de ce millimètre cube de gaz demande ainsi de connaître à chaque instant quelques 2×10^{17} variables qui occuperaient facilement, codées sur 8 octets, quelques millions de teraoctets ! D'une part une telle description n'est pas calculable, mais elle n'est pas non plus souhaitable, ce nombre gigantesque étant à opposer au nombre restreint de caractéristiques macroscopiques que l'on peut envisager de mesurer (même avec beaucoup d'imagination) : température, pression, volume, viscosité, indice optique ... Le passage du macroscopique au microscopique ne pourra donc pas se faire directement comme envisager précédemment. En revanche, le fait d'avoir affaire à de si grands nombres invite naturellement à s'appuyer sur une méthode probabiliste : les mesures macroscopiques sont grossières et non sensibles au comportement individuel exact des constituants mais seulement à des moyennes (dans un sens qui restera à préciser). C'est cette méthode d'étude qui porte le nom de mécanique statistique.

A-t-on alors troqué une exigence de description fondamentale au niveau microscopique contre une vision probabiliste approximative et incomplète de ce qui pourrait arriver à nos particules ? Pas vraiment, car l'énormité des nombres de particules mis en jeu est rassurante : la loi des grands nombres nous garantit que l'étude probabiliste mène à des prédictions quasi certaines donc à une description quasiment exacte du système macroscopique. Nous aurons l'occasion d'y revenir.

Remarque importante : la notion de probabilité dans le cas de la mécanique statistique n'a pas du tout le même sens que celle de la mécanique quantique. En mécanique quantique le système est fondamentalement probabiliste, y compris dans la description des observables macroscopiques et on peut connaître, aussi paradoxal que cela puisse paraître, l'état probabiliste du système de manière déterministe. En mécanique statistique l'utilisation des probabilités traduit effectivement une méconnaissance de l'état microscopique réel du système.

1 Les notions d'ensemble et de probabilité. Principe Ergodique.

Considérons un système étudié du point de vue de la physique statistique : il contient un grand nombre de particules et est décrit par une variable générique X . Le système étant à l'équilibre on veut pouvoir associer à X une valeur donnée \bar{X} . Or celle-ci fluctue au cours du temps de sorte qu'une mesure de X à un instant de donnera pas une idée juste de la valeur de \bar{X} . On précisera en revanche la mesure si, toujours au cours du temps, on écarte les imprécisions sur \bar{X} dues aux fluctuations du systèmes en moyennant la quantité $X(t)$. On prendra alors

$$\bar{X}(t_0) = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} X(t) dt .$$

C'est la **moyenne temporelle** de la quantité X et, du fait que le système soit à l'équilibre, celle-ci ne dépend pas de l'instant t_0 choisi pour le calcul.

Remarque : Cette définition ne permet pas de suivre l'évolution du système, ce qui importe peu a priori puisque celui-ci est à l'équilibre. Dans un cas où l'équilibre est lentement modifié, on pourrait se débarrasser de cette insuffisance en étant plus astucieux sur la limite de τ et en ne le faisant tendre que vers un temps court devant le temps caractéristique de l'évolution du système mais suffisamment long pour que les fluctuations soient de moyenne nulle sur cette durée.

En toute rigueur, de telles valeurs moyennes sont délicates à calculer puisque cela nécessiterait une connaissance exacte de la totalité des coordonnées du systèmes à tout instant postérieur à t_0 . De plus, l'étude de la physique statistique à l'équilibre que nous allons mener ne dit rien sur le comportement temporel du système empêchant encore un peu plus le calcul théorique de la moyenne précédente. Afin de pouvoir dire quelque chose du système sans être capable d'en décrire précisément l'état des

composants on raisonne sur une idée introduite par Gibbs en 1902 : celle d'ensemble statistique.

Plutôt qu'un système unique il est préférable de considérer une collection de répliques de celui-ci, soumises aux mêmes contraintes extérieures que celles qui lui sont réellement imposées : nous prenons par exemple plusieurs récipients identiques, nous les remplissons avec le même nombre de molécules d'un même gaz et nous les plaçons dans les mêmes conditions. Dans la limite où le nombre de ces répliques est très grand elles constituent un *ensemble statistique*. Dans chacun de ces systèmes les constituants vont prendre des positions et vitesses différentes, on dit qu'ils ne sont pas dans le même *micro-état*, bien que ceux-ci doivent être compatibles avec les contraintes extérieures (on parle de *micro-états accessibles*) mais toutes les répliques sont, à un instant t , parvenues au même stade de leur évolution macroscopique.

À un instant donné, il est ainsi possible de dénombrer les \mathcal{N}_ℓ répliques qui, au sein des \mathcal{N} constituant l'ensemble, sont dans un micro-état donné, noté ℓ . À la limite où \mathcal{N} devient très élevé, la fréquence $\mathcal{N}_\ell/\mathcal{N}$ tend vers la probabilité \mathbb{P}_ℓ de trouver le système dans ce micro-état ℓ au sein de l'ensemble. À l'équilibre, cette probabilité sera indépendante du temps.

Revenons finalement à la grandeur X que nous cherchons à évaluer. Celle-ci prend, lorsque le système est dans le micro-état ℓ , la valeur x_ℓ . La détermination de la distribution de probabilité \mathbb{P}_ℓ des micro-états du système au sein de cet ensemble permet alors de calculer la **moyenne d'ensemble** de X , notée $\langle X \rangle$:

$$\langle X \rangle = \sum_{(\ell)} \mathbb{P}_\ell x_\ell ,$$

la sommation portant sur tous les micro-états ℓ accessibles du système¹. Essayons dans la suite de réserver la notation \bar{X} aux moyennes temporelles et la notation $\langle X \rangle$ aux moyennes d'ensemble. Ces notations de sont malheureusement pas universellement reconnues de sorte qu'il y a souvent ambiguïté sur les moyennes considérées.

C'est donc la notion d'ensemble statistique qui nous permet de définir rigoureusement la notion de probabilité dans le cadre de la physique statistique. Il faut enfin noter que le fait que la moyenne temporelle discutée plus haut coïncide avec la moyenne d'ensemble n'est pas évident du tout. Il s'avère qu'expérimentalement cela n'a jamais été mis en défaut **dans les système à l'équilibre** mais, si la preuve est complète pour

1. On peut d'ailleurs sommer sur tous les micro-états existants en prenant pour convention que $\mathbb{P}_\ell = 0$ si le micro-état considéré n'est pas accessible.

quelques systèmes particuliers comme le billard de Sinai², aucun résultat ne permet d'affirmer que c'est une propriété générale. On doit donc se contenter de poser cette équivalence comme principe à l'établissement de la physique statistique à l'équilibre. C'est le **principe (ou hypothèse) ergodique**.

2 L'entropie

Une fois le principe ergodique posé, l'autre pierre angulaire de la physique statistique est la notion d'entropie et nous aurons l'occasion à de multiples reprises de comprendre pourquoi. Contentons-nous ici de la définir :

$$S = -k_B \sum_{\ell} \mathbb{P}_{\ell} \ln(\mathbb{P}_{\ell}), \quad (1)$$

où la somme porte sur tous les microétats accessibles du système et \mathbb{P}_{ℓ} la probabilité pour le système d'adopter le microétat ℓ . Elle a les propriétés générales et immédiates suivantes :

- comme $\mathbb{P}_{\ell} \leq 1$, l'entropie est positive $S \geq 0$;
- l'entropie est nulle si on connaît parfaitement l'état microscopique du système *i.e.* il existe une probabilité \mathbb{P}_{ℓ} telle que $\mathbb{P}_{\ell} = 1$ et $\mathbb{P}_{j \neq \ell} = 0$;
- pour maximiser l'entropie on cherche la distribution adéquate des \mathbb{P}_{ℓ} sous la contrainte que $\sum_{\ell} \mathbb{P}_{\ell} = 1$. Cela se fait en utilisant les multiplicateurs de Lagrange (autant de multiplicateur qu'il y a de contrainte, ici un seul) et en cherchant à extrémiser $S - \lambda (\sum_{\ell=1}^N \mathbb{P}_{\ell} - 1)$ par rapport à \mathbb{P}_{ℓ} , où N apparaît comme le nombre de micro-états accessibles (supposés dénombrables ici pour permettre le calcul). On trouve que \mathbb{P}_{ℓ} doit être constante (*i.e.* indépendante de ℓ) et par normalisation il vient $\mathbb{P}_{\ell} = 1/N$. C'était attendu : l'entropie est maximale lorsque les probabilités sont égales c'est-à-dire qu'on ne connaît rien sur le système ;
- si le système étudié est constitué de deux sous systèmes indépendants³ on aura

2. La table du billard de Sinai est un carré de côté a au centre duquel a été placé un obstacle circulaire de rayon $R < a$. La table est plate, sans courbure, et placée horizontalement dans le champ de pesanteur uniforme. Le référentiel du laboratoire étant supposé galiléen, un point matériel se déplaçant sans frottements sur ce billard est un système conservatif qui effectue un mouvement rectiligne uniforme entre deux collisions avec les frontières. Lorsque le point matériel rencontre une frontière (le bord du carré, ou le bord de l'obstacle circulaire situé au centre), il subit un choc élastique. C'est, entre autres propriétés intéressantes, un système ergodique.

3. C'est l'équivalent en termes probabilistes que de supposer, en thermo, qu'il n'y a pas d'interactions longue portée.

pour les probabilité $\mathbb{P}_{nm} = \mathbb{P}_n \mathbb{P}_m$ et en injectant dans l'entropie, $S_{nm} = S_n + S_m$: elle est bien extensive.

Dès lors, nous avons les outils nécessaires à la descriptions des systèmes par la mécanique statistique.

3 Mécanique statistique d'un système isolé à l'équilibre

Ensemble microcanonique

Comme en thermodynamique, notre étude commence par les systèmes les plus simples ; c'est-à-dire les systèmes isolés à l'équilibre : leur volume V et nombre de particules N sont fixés, de même que leur énergie E puisque tout échange avec l'extérieur est rendu impossible⁴. L'ensemble de ces systèmes est appelé **ensemble microcanonique** ou **ensemble** (E, V, N) .

3.1 Le postulat fondamental de la mécanique statistique

Considérant un système issu de cet ensemble, dans un macro-état fixé, on se pose la question du micro-état dans lequel ledit système se trouve ou plutôt, étant acquis que celui-ci évolue au cours du temps, la distribution de probabilité \mathbb{P}_{ℓ} de trouver ce système dans le micro-état ℓ . Tous ayant même volume, nombre de particules et surtout énergie, on ne voit pas *a priori* ce qui pourrait faire la différence entre ces micro-états. C'est cette hypothèse qui sert de fondement à l'établissement de la physique statistique :

Pour un système isolé à l'équilibre, tous les états microscopiques accessibles, c'est-à-dire compatibles avec les valeurs macroscopiques des paramètres extérieurs, ont même probabilité.

Pour préciser cet énoncé mathématiquement, appelons E la valeur (fixée ici) de l'énergie du système, V celle du volume et N celle du nombre de particules. En notant Ω le nombre d'états microscopiques (ℓ) accessibles, le postulat fondamental se traduit par :

$$\mathbb{P}_{\ell} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & \text{si } E_{\ell} = E, V_{\ell} = V \text{ et } N_{\ell} = N, \\ 0 & \text{pour tous les autres états.} \end{cases} \quad (2)$$

Il est important de noter que ce postulat correspond au cas le plus désordonné (tous les micro-états sont équiprobables, on ne sait donc pas du tout dans lequel va se placer

4. On reconnaît sans surprise les variables d'état primitives de la thermodynamique.

le système) de sorte que c'est le postulat qui fait le moins d'hypothèse sur l'état du système. Ladite entropie vaut d'ailleurs dans ce cas

$$S = -k_B \sum_{\ell=1}^N \mathbb{P}_{\ell} \ln(\mathbb{P}_{\ell}) = -k_B \sum_{\ell=1}^N \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) = k_B \times \Omega \times \frac{1}{\Omega} \ln(\Omega)$$

i.e. $S = k_B \ln(\Omega)$

C'est la fameuse **entropie de Boltzmann**.

Remarque : Dans un cas plus réaliste où les grandeurs macroscopiques ne sont pas discrètes mais varient continument, on peut noter δE ⁵ l'incertitude associée à la valeur fixée E de l'énergie du fait qu'on ne maîtrise pas parfaitement sa mesure, ni la perfection de l'isolement du système. En notant Ω le nombre d'états microscopiques (ℓ) accessibles le postulat fondamental se traduit alors par :

$$\mathbb{P}_{\ell} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & \text{si } E \leq E_{\ell} \leq E + \delta E \\ 0 & \text{pour tous les autres états} \end{cases} \quad (3)$$

3.2 Définition des grandeurs macroscopiques

Dans cet ensemble, on définit les grandeurs suivantes :

L'équation ...	définit ...
$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right _{V,N} = \frac{1}{T_{\mu}}$	la température microcanonique
$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right _{E,N} = \frac{p_{\mu}}{T_{\mu}}$	la pression microcanonique
$\left. \frac{\partial S}{\partial N} \right _{E,V} = -\frac{\mu_{\mu}}{T_{\mu}}$	le potentiel chimique microcanonique

Ces définitions nous permettent bien de retrouver l'identité connue de thermodynamique :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} dN = \frac{dE}{T_{\mu}} + \frac{p_{\mu} dV}{T_{\mu}} - \frac{\mu_{\mu} dN}{T_{\mu}},$$

à condition de vérifier que les température, pression et potentiel chimique microcanoniques coïncident bien avec ceux de la thermodynamique (rien ne le garantit pour le

5. En toute rigueur le même raisonnement devrait être appliqué au volume et au nombre de particules mais il se trouvent qu'en pratique d'une part on contrôle mieux ces deux paramètres et d'autre part le nombre d'états dépend plus significativement de l'énergie du système que des deux autres.

moment, mais bien sûr c'est le cas!). Noter aussi que ce qui apparaît comme l'énergie E ici est bien l'énergie interne du système plus couramment notée U .

3.3 Valeur d'une variable fluctuante

La logique des choses est maintenant de considérer une variable, notons Y , susceptible de fluctuer. Ça peut être, par exemple, l'énergie d'un sous système, ou son nombre de particules⁶... Quelle est alors la probabilité pour le système considéré, d'être dans un état tel que $Y = y$? Dans le formalisme microcanonique cette probabilité s'écrit facilement en fonction du nombre $\Omega(E, V, N, y)$ d'états accessibles de valeur y :

$$\mathbb{P}(y) = \frac{\Omega(E, V, N, y)}{\Omega_{\text{tot}}}.$$

Dans la suite on s'intéresse principalement à l'influence de l'énergie sur le système de sorte que pour abrégé on oublie la dépendance en V et N et on note rapidement $\Omega(E, V, N, y) = \Omega(E, y)$. De $S = k_B \ln(\Omega)$ on déduit la définition de l'entropie partielle du sous-système selon Y : $S_y = k_B \ln(\Omega(E, y))$, et on peut immédiatement réécrire $\Omega(E, y) = \exp(S_y/k_B)$ d'où

$$\mathbb{P}(y) = \exp\left(\frac{S_y}{k_B} - \frac{S}{k_B}\right).$$

On doit alors, pour trouver la valeur de Y la plus probable, maximiser $\mathbb{P}(y)$. D'après l'expression précédente, **maximiser la probabilité revient à maximiser l'entropie partielle**. Cette conclusion est proche du postulat fondamental de la thermodynamique.

3.4 Équilibre d'un système isolé

Pour boucler l'étude étudions l'interaction entre deux systèmes isolés réunis pour n'en former qu'un seul. On s'intéresse, connaissant l'état initial des deux systèmes, à l'état du système final. Pour se faire, notons E_1 et E_2 les énergies des deux systèmes de départ, $\Omega_1(E)$ et $\Omega_2(E)$ les nombres d'états accessibles pour chacun des deux systèmes fonction de leur énergie. Considérant que les deux sous-systèmes n'interagissent pas, l'énergie du système global est $E = E_1 + E_2$ et le nombre d'états accessibles est donné, avant la réunion des deux systèmes, par $\Omega_{1+2} = \Omega_1(E_1) \times \Omega_2(E_2)$: les états sont dits

6. Remarquer que le fait que le nombre de particules soit conservé n'implique en rien que les particules le soit. Elles peuvent traverser tant qu'elles veulent la surface de contrôle, apparaître ou disparaître spontanément, tant que leur nombre reste strictement constant. En pratique, bien sûr, il n'y a pas d'échanges ni de création possibles.

découplés.

Ainsi, le nombre total d'états possibles pour le système est obtenu en sommant les états accessibles sur les différentes possibilités de répartition de l'énergie entre les deux sous-systèmes sous la contrainte que l'énergie totale E est conservée. On peut donc tout paramétrer par E_1 seulement :

$$\Omega_{\text{tot}}(E) = \int_{E_1=0}^{E_1=E} \Omega_1(E_1) \times \Omega_2(E - E_1) dE_1.$$

Partant d'un état initial E_{10} et E_{20} on cherche l'état final et, par exemple, la part d'énergie contenue dans le sous-système 1 (on pourrait faire pareil avec le sous système 2 mais la description précédente simplifie l'étude pour 1). Comme expliqué plus haut, dans cet ensemble microcanonique, il s'agit de maximiser l'entropie du système étudié par rapport à l'énergie ici. Or,

$$\begin{aligned} S_1 &= k_B \ln(\Omega_{1+2}(E, E_1)) = k_B \ln(\Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E - E_1)) \\ &= k_B \ln(\Omega_1(E_1)) + k_B \ln(\Omega_2(E - E_1)) \\ &= S_1(E_1) + S_2(E - E_1). \end{aligned}$$

On trouve que l'entropie est extrémale en $E_{1,\mu}$ à condition que

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_1}{\partial E_1}(E_{1,\mu}) &= 0 \\ &= \frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1}(E_{1,\mu}) + \frac{\partial S_2(E - E_1)}{\partial E_1}(E_{1,\mu}). \end{aligned}$$

Or par définition

$$\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} = \frac{1}{T_{1,\mu}},$$

et avec $u = E - E_1$

$$\frac{\partial S_2(E - E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2(u)}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial E_1} = -\frac{1}{T_{2,\mu}},$$

de sorte que l'énergie $E_{1,\mu}$ est telle que

$$\boxed{T_{1,\mu} = T_{2,\mu}}.$$

La répartition la plus probable de l'énergie totale E entre deux sous-systèmes correspond à l'égalité de leur température microcanonique. C'est le **principe zéro de la**

thermodynamique et la température microcanonique semble être le bon candidat à la définition de la température de manière thermodynamique.

Si on cherche à garantir que l'entropie est bien maximale on peut ajouter une contrainte sur sa dérivée seconde : $\frac{\partial^2 S_{1+2}}{\partial E_1^2} \leq 0$ soit

$$\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \leq 0.$$

Considérant d'abord deux sous-systèmes identiques il vient

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \leq 0,$$

résultat qui peut être généralisé en divisant le système en autant de sous-systèmes que l'on veut. Ainsi, l'entropie est une fonction décroissante de l'énergie du système qui se traduit aussi par

$$\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) \leq 0,$$

autrement dit la température est une fonction croissante de l'énergie.

Si ensuite on fait le même raisonnement pour trouver la répartition du volume et du nombre de particules du système global entre les deux sous-systèmes on aboutit à deux conclusions triviales de notre point de vue de personne ayant déjà étudié la thermodynamique mais finalement fondamentales vis-à-vis de tout ce qui a été dit en introduction :

$$\frac{P_{1,\mu}}{T_{1,\mu}} = \frac{P_{2,\mu}}{T_{2,\mu}} \quad \text{et} \quad \frac{\mu_{1,\mu}}{T_{1,\mu}} = \frac{\mu_{2,\mu}}{T_{2,\mu}},$$

donc

$$\boxed{P_{1,\mu} = P_{2,\mu}} \quad \text{et} \quad \boxed{\mu_{1,\mu} = \mu_{2,\mu}}.$$

4 Mécanique statistique d'un système à l'équilibre avec un thermostat. Ensemble canonique.

Comme en thermodynamique, l'étude des systèmes isolés est loin d'être suffisante pour décrire le monde qui nous entoure. La première contrainte que l'on peut relaxer est celle de l'énergie constante que l'on remplace par une nouvelle hypothèse : la température est constante ! Cette gamme de systèmes correspond à des systèmes en interaction avec un thermostat ; tels que les échanges d'énergie sont si efficaces que la

température du système étudié est en permanence égale à celle du thermostat supposée constante. Cet ensemble de systèmes pour lesquels la température T , le volume V et le nombre de particules N sont constants est appelé **ensemble canonique** ou **ensemble** (T, V, N) .

Remarque : C'est le cadre du programme de prépa, révisé pendant les vacances !

4.1 Probabilité canonique

La question fondamentale pour ce genre de système porte bien sûr sur l'énergie et peut être formulée de cette manière : Quelle est la probabilité pour un système à l'équilibre avec un thermostat de se trouver dans un micro-état d'énergie E_s ?

Pour aborder rigoureusement le problème il faut remarquer que le système total {système étudié + thermostat} est un système isolé pour lequel on peut appliquer le formalisme microcanonique. Il suffit alors de dénombrer les états et la probabilité sera

$$\mathbb{P}(E_s) = \frac{\Omega_{\text{therm}}[E_{\text{tot}} - E_s]}{\Omega_{\text{tot}}[E_{\text{tot}}]}.$$

On a par définition du thermostat $E_s \ll E_{\text{therm}} < E_{\text{tot}}$ de sorte qu'en première approximation le thermostat est un système quasi isolé et on peut dénombrer les états accessibles via la formule microcanonique

$$\Omega_{\text{therm}}[E_{\text{tot}} - E_s] = \exp\left(\frac{S_{\mu, \text{therm}}[E_{\text{tot}} - E_s]}{k_B}\right),$$

et par développement limité sur la faible différence d'énergie on peut écrire :

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{therm}}[E_{\text{tot}} - E_s] &= \exp\left(\frac{S_{\mu, \text{therm}}[E_{\text{tot}}]}{k_B} - E_s \frac{\partial S_{\mu, \text{therm}}[E]}{\partial E} \frac{1}{k_B} + \dots\right) \\ &\propto \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T_{\mu, \text{therm}}}\right) \propto \exp(-\beta E_s), \end{aligned}$$

où l'on a noté $\beta = 1/(k_B T)$ la température inversée comme il sera dorénavant de rigueur. En a ainsi explicité la dépendance en l'énergie du système de la probabilité qui est déterminée à une constante multiplicative près, Z , appelée fonction de partition et telle que

$$\mathbb{P}(E_s) = \frac{\exp(-\beta E_s)}{Z}.$$

Ainsi, la normalisation de la probabilité permet d'écrire

$$Z = \sum_{\text{état}} \exp(-\beta E_s).$$

Attention! Dans le formalisme canonique naît une nouvelle ambiguïté : il ne faut pas confondre état et énergie ! Des micro-états différents peuvent avoir une même énergie (par exemple, vous pouvez être à une altitude donnée, ce qui vous confère une valeur d'énergie potentielle, sans être exactement au même endroit sur la terre). Lorsqu'à une valeur d'énergie correspondent plusieurs micro-états on parle de **dégénérescence** et on note souvent $g(E)$ le nombre de dégénérescence qui correspond simplement au nombre de micro-états du système menant à une énergie E . Il faut retenir que la probabilité d'avoir une énergie (on dit « être dans un niveau d'énergie ») E est

$$\mathbb{P}_{\text{niveau}}(E) = g(E)\mathbb{P}_{\text{état}}(E).$$

4.2 De l'importance de la fonction de partition

A priori, la fonction de partition est une simple constante de normalisation. C'est d'ailleurs à ce niveau que s'arrête le programme de CPGE. En vérité, les quelques calculs qui suivent révèlent une importance nouvelle pour Z . Rappelons que celle-ci a pour expression, ℓ étant un micro-état d'énergie E_ℓ , $Z = \sum_{\ell} e^{-\beta E_\ell}$.

4.2.1 Lien entre la fonction de partition et les grandeurs thermodynamiques usuelles

Par exemple, l'énergie moyenne du système est donnée selon l'étude probabiliste par

$$\langle E \rangle = \sum_{\ell} E_\ell \mathbb{P}(E_\ell) = \sum_{\ell} E_\ell \frac{e^{-\beta E_\ell}}{Z} = \sum_{\ell} \left(-\frac{\partial e^{-\beta E_\ell}}{\partial \beta}\right) \frac{1}{Z} = -\frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{1}{Z},$$

donc

$$\boxed{\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z)}.$$

Si on s'intéresse à la dérivée seconde il vient

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln(Z) = \frac{\partial}{\partial \beta} (-\langle E \rangle) = \frac{\partial}{\partial T} (-\langle E \rangle) \frac{\partial T}{\partial \beta},$$

où l'on reconnaît la capacité thermique et on retient le résultat suivant :

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln(Z) = k_B T^2 C_V.$$

La variance de la grandeur énergie est reliée à sa dérivée par rapport à β . En effet,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_{\ell} E \frac{e^{-\beta E_{\ell}}}{Z} \right) \\ &= \sum_{\ell} \left(-\frac{E_{\ell}^2 e^{-\beta E_{\ell}}}{Z} - \frac{E_{\ell} e^{-\beta E_{\ell}}}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \\ &= -\langle E^2 \rangle - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \sum_{\ell} \frac{E_{\ell} e^{-\beta E_{\ell}}}{Z} \\ &= \langle E \rangle^2 - \langle E^2 \rangle. \end{aligned}$$

On a ainsi relié la variance de l'énergie à la capacité thermique selon

$$\text{var}(E) = k_B T^2 C_V$$

de sorte que l'écart-type de la grandeurs énergie varie comme la racine de la capacité thermique. Il y a deux conséquences majeures à cela :

- D'une part, la capacité thermique se fait le reflet des fluctuations d'énergie : plus un système a une capacité thermique importante, plus son énergie est susceptible de fluctuer autour de la valeur moyenne.
- Si on s'intéresse à un système macroscopique constitué de N particule par extensivité C_V et $\langle E \rangle$ sont deux grandeurs proportionnelles à N . Ainsi, la fluctuation relative de l'énergie du système est

$$\frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{\langle E \rangle} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Pour un système macroscopique N est évidemment gigantesque devant 1 (c'est typiquement le nombre d'Avogadro). Ainsi, les fluctuations d'énergies sont très importantes en soi, mais relativement à la valeur de l'énergie elle-même elles sont négligeables de sorte qu'elle apparaît finement piquée autour de sa valeur moyenne.

Il nous faut enfin nous intéresser à l'entropie en revenant à la définition initiale :

$$\begin{aligned} S_c &= -k_B \sum_{\ell} \mathbb{P}_{\ell} \ln(\mathbb{P}_{\ell}) = -k_B \sum_{\ell} \frac{e^{-\beta E_{\ell}}}{Z} \ln \left(\frac{e^{-\beta E_{\ell}}}{Z} \right) \\ &= -k_B \sum_{\ell} \frac{-\beta E_{\ell} e^{-\beta E_{\ell}}}{Z} - k_B \sum_{\ell} \frac{-e^{-\beta E_{\ell}}}{Z} \ln(Z) \\ &= k_B \beta \langle E \rangle + k_B \ln(Z). \end{aligned}$$

Donc

$$-k_B T \ln(Z) = \langle E \rangle - T S_c,$$

ce qui permet de définir par analogie avec la thermodynamique une énergie libre

$$F = -k_B T \ln(Z).$$

4.2.2 Potentiel thermodynamique associé à l'ensemble canonique. Énergie libre.

On pourrait démontrer qu'elle est bien extensive (car pour deux sous-systèmes indépendants $Z = Z_1 \times Z_2$), et que l'état le plus probable du système lorsqu'une variable est libérée est celui qui minimise l'énergie libre partielle. En effet, pour déterminer l'énergie la plus probable du système il nous faut maximiser non pas $\mathbb{P}(E)$ cette fois mais $g(E)\mathbb{P}(E)$ or la dégénérescence est liée à l'entropie du niveau d'énergie $g(E) \propto \exp(S_{\mu}(E)/k_B)$ de sorte qu'on a à maximiser

$$\exp \left(-\frac{1}{k_B T_C} (E - T_C S_{\mu}(E)) \right),$$

i.e. à minimiser l'énergie libre partielle. Cette condition est bien remplie en $E = E_C$ telle que

$$\begin{aligned} \frac{\partial (E - T_C S_{\mu})}{\partial E} &= 0 \\ &= 1 - \frac{T_C}{T_{\mu}}, \end{aligned}$$

soit

$$T_C = T_{\mu}(E_C).$$

Le raisonnement qui était ici vrai pour l'énergie l'est pour n'importe quelle autre variable Y , en particulier pour le volume et le nombre de particules et mène respectivement à :

$$\boxed{p_{1,c} = p_{2,c}} \quad \text{et} \quad \boxed{\mu_{1,c} = \mu_{2,c}}.$$

Enfin, la condition F minimale impose par exemple $\partial^2 F / \partial V^2 \geq 0$ soit $\partial(-p) / \partial V \geq 0$ et enfin la positivité de la compressibilité isotherme :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \geq 0.$$

4.2.3 Théorème d'équipartition de l'énergie

Il s'énonce ainsi :

Théorème d'équipartition de l'énergie : Dans un système classique à l'équilibre thermique avec un thermostat à la température T l'énergie moyenne d'une particule associée à un degré de liberté quadratique vaut $\frac{k_B T}{2}$

En effet, si l'énergie s'écrit $E = E_0 + ax^2$ la fonction de partition est proportionnelle à

$$\begin{aligned} Z &\propto \iint \exp(-\beta(E_0 + ax^2)) dx dy \\ &\propto Z_0 \int \exp(-\beta ax^2) dx \\ \text{et, si } a > 0, &\quad \propto Z_0 \sqrt{\frac{\pi}{\beta a}}. \end{aligned}$$

L'énergie moyenne, qui vaut $\langle E \rangle = -\partial \ln(Z) / \partial \beta$ va être in fine égale à

$$\langle E \rangle = \langle E_0 \rangle - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta a}} \right) = \langle E_0 \rangle + \frac{1}{2\beta} = \langle E_0 \rangle + \boxed{\frac{k_B T}{2}}.$$

Remarquons enfin que le calcul n'est pas valide dans le cas où a est négatif. Ce cas correspond à une énergie non bornée inférieurement, et qui diverge donc vers $-\infty$ lorsque x croît. Un tel système est instable puisque $x \rightarrow \pm\infty$ irrémédiablement.

4.3 Équivalence entre ensemble

Dans la limite thermodynamique où N tend vers l'infini à V/N et E/N constants le système canonique équivaut au système microcanonique d'énergie E_μ . À l'équilibre les deux approches sont équivalentes car $\Delta E \sim 1/\sqrt{N} \rightarrow 0$! C'est comme si E_c était fixée à la valeur E_μ ! Ce n'est a priori plus vrai hors équilibre.

4.4 Interprétation statistique de la chaleur

Si on veut pousser le lien avec la thermo encore un peu plus loin on peut considérer une transformation infinitésimale du système qui nous permet de garder en permanence un état d'équilibre. De l'expression $\langle E \rangle = \sum_\ell E_\ell \mathbb{P}(E_\ell)$ on peut déduire une écriture de la différentielle de E :

$$d\langle E \rangle = \sum_\ell dE_\ell \mathbb{P}(E_\ell) + \sum_\ell E_\ell d\mathbb{P}(E_\ell)$$

que l'on voudrait immédiatement comparer à l'écriture du premier principe $dU = \delta W + \delta Q$ et identifier...

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta W = \sum_\ell dE_\ell \mathbb{P}(E_\ell) \\ \delta Q = \sum_\ell E_\ell d\mathbb{P}(E_\ell) \end{array} \right.$$

Ainsi, le travail correspondrait à une élévation de l'énergie totale par augmentation coordonnée de l'énergie de chaque état du système ; tandis que le transfert thermique est associé à une élévation de l'énergie totale par modification des probabilités d'occupation donc modification de l'ordre établi dans l'état initial.

En constatant que $\sum \mathbb{P}(E_\ell) = 1 \Rightarrow \sum d\mathbb{P}(E_\ell) = 0$ et on se souvenant que $S = -k_B \sum \mathbb{P}(E_\ell) \ln(\mathbb{P}(E_\ell))$ on peut reconnaître le second principe en différenciant l'entropie :

$$\begin{aligned} -\frac{dS}{k_B} &= \sum d\mathbb{P}(E_\ell) \ln(\mathbb{P}(E_\ell)) + \sum \frac{\mathbb{P}(E_\ell)}{\mathbb{P}(E_\ell)} d\mathbb{P}(E_\ell) \\ &= \sum d\mathbb{P}(E_\ell) (-\beta E_\ell - \ln(Z)) + 0 \\ &= -\beta \sum d\mathbb{P}(E_\ell) E_\ell \end{aligned}$$

D'où, en conformité avec la thermodynamique réversible,

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Sans rien prouver rigoureusement, cela donne des indications pour faire le lien entre les quantités que l'on manipule en physique statistique et les résultats que l'on connaît en thermodynamique.

5 Mécanique statistique d'un système à l'équilibre avec un thermostat et un réservoir de particules. Ensemble grand-canonique.

Après avoir relâché la contrainte E fixée et mis le système au contact d'un thermostat on peut relâcher la contrainte N fixé en mettant le système au contact d'un réservoir de particules. C'est cette fois le potentiel chimique μ qui va être fixé. L'ensemble des systèmes tels que T , V et μ sont fixés est appelé **ensemble grand-canonique** ou **ensemble** (T, V, μ) .

5.1 Résultats majeurs

On ne va pas s'amuser à tout redémontrer car cela aurait très peu d'intérêt pour l'agregation (si vous n'êtes pas d'accord vous pouvez consulter le chapitre 5 du Diu de physique statistique). Vous pouvez savoir que dans ce cas l'entropie devient

$$S_{\text{res}} = S_0 - \frac{E_{\text{tot}}}{T} - N_S \frac{\mu}{T}$$

de sorte que dans cet ensemble la probabilité que le système adopte un micro-état d'énergie E_ℓ et contenant N_ℓ particules est proportionnelle à (rappelons que T et μ sont fixés !)

$$\mathbb{P}(E_\ell, N_\ell) \propto \exp(-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)).$$

La grande fonction de partition est ainsi

$$\Xi = \sum_{\ell} e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)},$$

et le potentiel adapté est le grand potentiel

$$J = -k_B T \ln(\Xi).$$

5.2 Systèmes de particules sans interactions

Les applications les plus importantes de la distribution grand-canonique concernent les systèmes de particules indiscernables et sans interactions. On peut alors voir le système comme une collection de particules occupant des états individuels λ . Un micro-état ℓ est alors donné par le nombre de particules dans chaque état λ (on parle de **configuration** du système). On notera n_λ le **nombre d'occupation**, c'est-à-dire le nombre de particules dans un état λ , et ε_λ l'énergie de cet état.

Attention! Il ne faut pas confondre les micro-états ℓ du système et les états individuels des particules λ ! Dans ce qui précède, on décrivait un micro-état sans préciser son « contenu microscopique », ce que l'on fait désormais en précisant la configuration associée (i.e. l'ensemble des n_λ individuels) :

$$\ell \iff \{n_\lambda^\ell\}.$$

En adoptant la notation λ pour les états *individuels* accessibles, on a :

$$N_\ell = \sum_{\lambda} n_\lambda^\ell \quad \text{et} \quad E_\ell = \sum_{\lambda} n_\lambda^\ell \varepsilon_\lambda.$$

La première égalité relève d'un simple comptage, tandis que la seconde tient à l'absence d'interactions entre les particules. La grande fonction de partition, toujours définie en considérant tous les micro-états du système

$$\Xi = \sum_{\ell} e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)},$$

peut se réécrire en décrivant les micro-états via la configuration correspondante du système. En effet, on peut balayer l'ensemble des micro-états en sommant sur toutes les valeurs possibles du nombre d'occupation du premier état individuel (n_{λ_1}), puis *de manière indépendante* sur le nombre d'occupation du second état individuel (n_{λ_2}), etc.

Cela revient à écrire :

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{n_{\lambda_1}} \sum_{n_{\lambda_2}} \dots e^{-\beta \left(\sum_{\lambda} n_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} - \mu n_{\lambda} \right)} \\ &= \sum_{n_{\lambda_1}} \sum_{n_{\lambda_2}} \dots e^{-\beta n_{\lambda_1} (\varepsilon_{\lambda_1} - \mu)} \times e^{-\beta n_{\lambda_2} (\varepsilon_{\lambda_2} - \mu)} \times \dots \\ &= \left(\sum_{n_{\lambda_1}} e^{-\beta n_{\lambda_1} (\varepsilon_{\lambda_1} - \mu)} \right) \left(\sum_{n_{\lambda_2}} e^{-\beta n_{\lambda_2} (\varepsilon_{\lambda_2} - \mu)} \right) \dots \\ &= \prod_{(\lambda)} \underbrace{\left(\sum_{n_{\lambda}} e^{-\beta n_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu)} \right)}_{\xi_{\lambda}}.\end{aligned}$$

On a introduit la « grande fonction de partition associée à un état individuel »,

$$\xi_{\lambda} = \sum_{n_{\lambda}} e^{-\beta n_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu)}.$$

L'intérêt de l'ensemble grand-canonique est ici très clair : le nombre de particules n'étant pas fixé, les sommations sur chaque état individuel sont indépendantes, ce qui permet la factorisation finale. À l'inverse, dans l'ensemble canonique, la contrainte $N = \sum_{\lambda} n_{\lambda}$ brise l'indépendance des différents n_{λ} et on ne peut plus factoriser !

On retiendra l'expression suivante de la grande fonction de partition :

$$\Xi = \prod_{\lambda} \xi_{\lambda}$$

Cela fournit une expression utile du grand potentiel :

$$J = -k_B T \sum_{\lambda} \ln(\xi_{\lambda}). \quad (4)$$

Notons qu'on peut calculer le nombre d'occupation moyen d'un état λ :

$$\langle n_{\lambda} \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(\xi_{\lambda})}{\partial \mu}, \quad (5)$$

tout à fait analogue à $\langle N \rangle = (1/\beta) \partial \ln(\Xi) / \partial \mu$.

5.3 Population des états individuels

Une question importante demeure : *quelles valeurs peut prendre le nombre d'occupation n_{λ} ?* La réponse, a priori quelconque, est fournie par la mécanique quantique et le **postulat de symétrisation**. Elle dépend du caractère fermionique ou bosonique des particules constituant le système.

Fermions Les fermions sont des particules de spin demi-entier. Il en existe deux grandes familles :

- les leptons (électron, tau, muon et neutrinos de spin 1/2), qui ne sont pas soumis à l'interaction forte ;
- les quarks, qui sont soumis aux quatre interactions de la nature.

En vertu du **principe d'exclusion de Pauli**, deux fermions ne peuvent pas occuper un même état quantique. Ainsi, chaque état est soit inoccupé, soit peuplé par une unique particule :

$$n_{\lambda}^F = 0 \quad \text{ou} \quad n_{\lambda}^F = 1,$$

de sorte que la grande fonction de partition individuelle vaut :

$$\xi_{\lambda}^F = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)}. \quad (6)$$

Le nombre moyen de fermions occupant l'état λ d'énergie ε_{λ} est alors donné par la **distribution de Fermi-Dirac** :

$$\langle n_{\lambda}^F \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)} + 1}. \quad (7)$$

Le gaz parfait de fermion décrit correctement les étoiles denses telles que les naines blanches (et permet notamment d'en comprendre la stabilité). Surtout la statistique de Fermi-Dirac permet de décrire correctement le comportement des électrons. Vous en mènerez ainsi logiquement une étude complète et détaillée dans le TD de physique du solide.

Bosons Les bosons sont des particules de spin entier. Les deux plus connus sont bien sûr le photon (spin 1) et le boson de Higgs (spin 0). Rien n'empêche deux bosons (ou plus) de se trouver dans le même état quantique de sorte qu'ils ont tendance à occuper principalement, voire macroscopiquement, l'état fondamental de plus basse énergie. Pour des bosons, le nombre de particules dans un état individuel n'est pas limité :

$$n_{\lambda}^B \in \mathbb{N}.$$

La grande fonction de partition individuelle vaut :

$$\xi_{\lambda}^B = \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda}-\mu)} \right)^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda}-\mu)}}. \quad (8)$$

La somme précédente converge si, et seulement si, sa raison $e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda}-\mu)}$ est strictement inférieure à 1, c'est-à-dire si $\varepsilon_{\lambda} > \mu$. Le potentiel chimique étant imposé dans l'ensemble grand-canonique, cela montre qu'il ne peut pas y avoir d'équilibre d'un système de bosons au contact d'un réservoir de particules si le potentiel chimique est trop élevé. Pour que la condition soit vérifiée pour tout λ , μ doit être inférieur à toutes les énergies ε_{λ} , en particulier à la plus faible d'entre elles, celle du fondamental notée ε_0 : $\varepsilon_0 > \mu$. Le nombre moyen de bosons occupant l'état λ d'énergie ε_{λ} est alors donné par la DISTRIBUTION DE BOSE-EINSTEIN :

$$\langle n_{\lambda}^B \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\lambda}-\mu)} - 1}. \quad (9)$$

La répartition des bosons parmi les états est relativement lisible sur la formule. Seul le cas du fondamental pose problème : sa population peut devenir macroscopique lorsque la température tend vers une température critique généralement de l'ordre du microkelvin et dont l'expression est

$$T_c = \left(\frac{n}{\zeta(3/2)} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2\pi m k_B}$$

C'est la **condensation de Bose-Einstein**. Ce phénomène est à retenir du fait que c'est une des principales manifestations de la mécanique quantique à l'échelle macroscopique. Le premier condensat d'atome a été obtenu en 1995 par E. Cornell et C. Wieman qui ont obtenu le prix Nobel en 2001.

Notons qu'on a parlé dans toute cette section de particules *sans interaction* et pas de particules *indépendantes*. En effet, les statistiques quantiques montrent que, même en l'absence d'interaction, des particules identiques ne sont pas indépendantes : par exemple pour des fermions, elles ne peuvent pas occuper le même état. Cependant, le résultat-clé qu'est la factorisation de Ξ tient uniquement à l'absence d'interactions et reste donc bien valable.